Oxydationsversuche

mit

überschwefelsaurem Ammonium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

R. K. Illig

aus Worms.

Giessen 1898.

von Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei.

Oxydationsversuche

mit

überschwefelsaurem Ammonium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

R. K. Illig

aus Worms.

AGAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Giessen 1898.

von Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0077

Die ersten Angaben über die Gewinnung des überschwefelsauren Kaliums und Ammoniums sowie über die Eigenschaften derselben verdanken wir Marshall. Löwenherz, der sich mit der Feststellung der Konstitution dieser Verbindungen beschäftigte, änderte an der Darstellungsweise nichts. Erst Berthelot fand, dass es für die Erzeugung überschwefelsaurer Salze durch die Elektrolyse angesäuerter Sulfate vortheilhaft ist, an der Anode eine hohe Stromdichte zu verwenden, der Kathode dagegen eine grosse Oberfläche zu geben. Aber auch unter diesen Versuchsbedingungen gelang es ihm nur, 15% bis 23,7% der theoretischen Ausbeute zu gewinnen.

K. Elbs machte im Jahre 1893 diese Verbindungen leichter zugänglich durch ein Verfahren bei ihrer Darstellungsweise, das im Folgenden beschrieben wird und wobei im Durchschnitt $^2/_3$ der nach dem Stromverbrauch berechneten Menge von krystallisirtem überschwefelsaurem Ammonium gewonnen werden.

(Elbs, Journ. f. pr. Ch. 48, 185.)

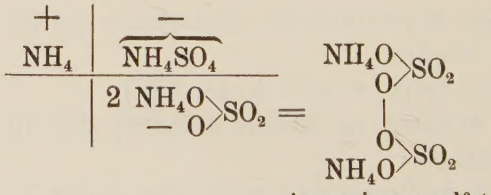
Bei Arbeiten im Kleinen gestaltet sich die Ausführung folgendermassen:

In einem Becherglase steht eine poröse Thonzelle. Um die Thonzelle wird als Kathode eine von Eiswasser durchströmte bleierne Kühlschlange gelegt, während als Anode eine Platinspirale von etwa 0,5 qcm Oberfläche dient. Als

Kathodenflüssigkeit dient ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen Wasser und conc. Schwefelsäure, als Anodenflüssigkeit eine gesättigte Lösung von $(NH_4)_2SO_4$. Man elektrolysirt mit einem Strom von 2—3 A., zu dessen Erzeugung 6—8 V. Spannung erforderlich sind. Jeweils nach 3—4 Stunden unterbricht man die Elektrolyse und filtrirt den Inhalt der Thonzelle ab. Nachdem man abgesaugt, trocknet man das so gewonnene überschwefelsaure Ammon im Exsikkator, während das Filtrat mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt und von neuem elektrolysirt wird. Die Temperatur innerhalb der Thonzelle muss sich stets zwischen 10^0—20^0 halten. Die Schwefelsäure an der Kathode wird durch die einwandernden Ammoniumionen neutralisirt; deshalb muss von Zeit zu Zeit frische H_2SO_4 eingefüllt werden. Andrerseits verarmt die Anodenflüssigkeit durch Auswanderung der NH_4 Jonen an NH_3 und reichert sich durch Einwanderung von SO_4 Jonen an H_2SO_4 an. Man giebt deshalb so lange reine conc. Ammoniaklösung zu, bis die Anodenflüssigkeit eben noch sauer reagirt. Das nach diesem Verfahren gewonnene Salz enthält durchschnittlich 3% bis 5% Verunreinigungen. Ganz rein erhält man das Salz durch Umkrystallisiren aus lauem Wasser.

Eine concentrirte Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ enthält reichlich die Jonen NH_4 und NH_4SO_4.

Die Bildung von $(NH_4)_2S_2O_8$ aus den entladenen Anionen verläuft nach dem beistehenden Schema.



Ammoniumpersulfat

1 A-St. liefert 0,037 g H
1 A-St. „ 4,2 g Persulfat.

In Wirklichkeit liefert eine A-St. viel weniger Persulfat, weil die Zersetzung auch vor sich geht im Sinne des Schemas:

$$\begin{array}{c|l} \overset{+}{(NH_4)_2} & \overset{-}{SO_4} \\ \hline & SO_4 = SO_3 + O \\ & SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \end{array}$$

und

$$\begin{array}{c|l} \overset{+}{NH_4} & \overset{-}{\overbrace{NH_4SO_4}} \\ \hline & \left.\begin{array}{r} 2\ NH_4O \\ -\ O \end{array}\right\rangle SO_2 + 2\ H_2O = 2\ NH_4HSO_4 + H_2O + O, \end{array}$$

wie man schon an der Sauerstoffentwicklung an der Anode ersehen kann. Immerhin gelingt es aber nach diesem Verfahren durchschnittlich 65% der theoretischen Ausbeute zu gewinnen.

Von den Eigenschaften dieser Verbindungen muss in erster Linie ihre oxydirende Wirkung hervorgehoben werden im Sinne der Gleichung:

$$O_2S\left\langle\begin{array}{c} ONH_4\ NH_4O \\ O\text{———}O \end{array}\right\rangle SO_2 + H_2O = 2\ NH_4HSO_4 + \underline{O}$$

Aber erst nachdem diese Salze durch die oben beschriebene Darstellungsmethode leichter zugänglich gemacht waren, war ihnen eine Konkurrenz mit den vorher und auch noch jetzt meist gebräuchlichen Oxydationsmitteln ermöglicht. Und in der That sah man sie bald in der Technik vorteilhaft angewendet. Es war wiederum Elbs, der die oxydirende Wirkung dieser Salze neben verschiedenen anderen Beispielen durch folgenden Oxydationsversuch zur Kenntnis brachte. Es gelang ihm nämlich eine direkte Hydroxylirung des Benzolkerns durch die Oxydation von o-Nitrophenol mit Ammoniumpersulfat in alkalischer Lösung. (Elbs, J. f. pr. Ch. 48, 1893.) Erwähnt sei ferner noch ein Patent, das von Schering genommen wurde, auf die Oxydation von Phenol resp. Substitutionsprodukten desselben mit unbesetzter Parastellung.

Jedenfalls bringen diese Persulfate als Oxydationsmittel den grossen Vorteil mit sich, dass man mit ihnen in saurer, neutraler und alkalischer Lösung arbeiten kann. Im letzten Falle verwendet man zuweilen statt des Ammoniumsalzes besser das Kaliumsalz, weil beim ersteren leicht Zersetzung infolge intramolekularer Oxydation eintritt. Im Wesentlichen erfolgt dieser Vorgang im Sinne der Gleichung:

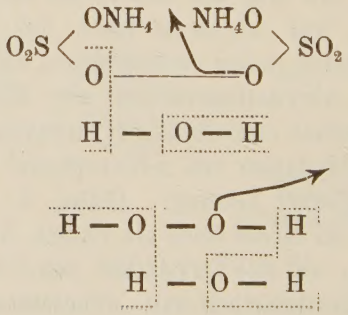
$$3\ (NH_4)_2S_2O_8 = 4\ NH_4HSO_4 + 2\ H_2SO_4 + N_2.$$

Doch kann diese Schwierigkeit leicht beseitigt werden, da sich das Kaliumsalz sehr leicht aus dem Ammoniumsalz und Pottasche darstellen lässt.

Giebt man nämlich zu einer concentrirten Lösung von K_2CO_3 eine concentrirte Ammoniumpersulfatlösung, so fällt sofort das schwer lösliche, schön krystallisirende Kaliumsalz aus. Dasselbe wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gedeckt und schliesslich im Exsikkator getrocknet.

Zu den Vorteilen des Ammoniumpersulfats kommt noch der, dass es im Allgemeinen keine störenden Ausscheidungen, wie z. B. Kaliumpermanganat liefert.

Diesen Vorteilen steht der grosse Nachteil gegenüber, dass Ammoniumpersulfat als Analogon des Wasserstoffsuperoxyds wie dieses zu leicht Sauerstoff abgiebt ohne denselben oxydirend einwirken zu lassen, ein Vorgang, der unter Mitwirkung von Wasser vielleicht durch folgendes Schema veranschaulicht werden mag:



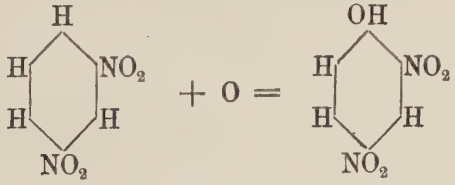
Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung ist die Feststellung des Verhaltens überschwefelsaurer Salze als Oxydationsmittel, und der Vergleich derselben in dieser Beziehung mit den andern üblichen Oxydationsmitteln.

Bei den meisten Versuchen wurde 85—86 prozentiges Ammoniumpersulfat verwendet, dessen Prozentgehalt durch Titration mit Ferroammonsulfat in stark saurer Lösung festgestellt wurde.

I. Vergleich des Ammoniumpersulfats mit Ferricyankalium.

Durch Erwärmen mit Ferricyankalium in schwach alkalischer Lösung gelang es Hepp, Trinitrobenzol glatt zu Pikrinsäure zu oxydiren. Ein weiterer Versuch Hepps, Dinitrobenzol zu oxydiren, lieferte ein weit ungünstigeres Resultat. Mononitrobenzol endlich wird von dem so schwach wirkenden Oxydationsmittel nicht mehr merklich angegriffen. (Hepp, B. 13, 2346.) Es sollte nun festgestellt werden, wie sich die Salze der Überschwefelsäure als Oxydationsmittel verhielten im Vergleich zu Ferricyankalium.

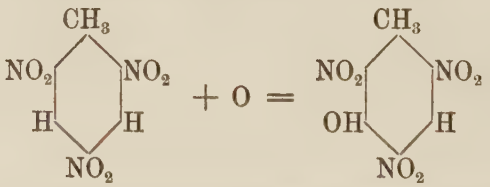
Man konnte annehmen, dass m-Dinitrobenzol, wenn es sich überhaupt mit Persulfat oxydiren lies, durch Oxydation mit der berechneten Menge des Oxydationsmittels o-p-Dinitrophenol liefern würde im Sinne der Gleichung



Bei diesen und den folgenden Versuchen mit Nitrokohlenwasserstoffen trat die Schwierigkeit entgegen, ein gegen Oxydationsmittel beständiges Lösungsmittel zu finden. Es wurden deshalb 3 g m-Dinitrobenzol mit etwas Wasser in einer Reibschale zu einem feinen Brei zerrieben.

Nachdem dieser Brei durch eine conc. wässrige Lösung von 6 g NaOH stark alkalisch gemacht war, wurden allmählich 4,5 g Ammoniumpersulfat eingetragen und durch Zerreiben in Lösung gebracht. Gleich nach dem Eintragen des Persulfats war ein starker Geruch nach NH_3 bemerkbar infolge Umsetzung des Ammoniumsalzes und des NaOH. Das freiwerdende NH_3 zersetzte sich teilweise durch intramolekulare Oxydation im Sinne der eingangs Seite 6 angeführten Gleichung. Nachdem einige Stunden lang mit dem Pistill umgerieben war, wurden weitere 2 g NaOH eingetragen und zum Schlusse stark erwärmt, um das event. unverändert gebliebene Persulfat zu zerstören. Es zeigte sich nun, dass keine Oxydation eingetreten war, selbst nicht beim Erwärmen, sondern das Dinitrobenzol war unverändert zurückgeblieben, wie sich durch den Schmelzpunkt von 91° leicht feststellen liess.

Der nächste Oxydationsversuch wurde mit Trinitrotoluol angestellt und zwar diesmal mit Kaliumpersulfat. Die Oxydation sollte nach folgendem Schema verlaufen:



Auch hierbei blieb bei gleicher Versuchsanordnung wie vorher trotz eifrigen Umrührens und starken Erwärmens der Nitrokohlenwasserstoff unverändert. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ergab sich der richtige Schmelzpunkt 82°.

Bei einem weitern Versuch mit Trinitrotoluol wurde die Natronlauge durch Soda ersetzt. Auch hierbei war in der Kälte keine Einwirkung zu bemerken. Erst beim Erwärmen in der Reibschale auf dem Wasserbade schien dies der Fall zu sein, denn die Mischung färbte sich gelbrot. Um

eine bessere Einwirkung des Oxydationsmittels zu ermöglichen, wurde alles in ein Kölbchen gegeben und unter lebhaftem Umschütteln weiter auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei war keine Sauerstoffentwicklung zu bemerken. Vermutlich hatte sich das Persulfat schon vorher zersetzt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und das rote Filtrat mit verd. H_2SO_4 angesäuert, wobei eine Trübung eintrat, die auf eine Phenolbildung deutete. Der Rückstand auf dem Filter ergab nach einmaligem Umkrystallisiren Nädelchen vom Schmelzpunkt 82°. Also war auch diesmal das Trinitrotoluol fast vollständig unverändert geblieben.

Ein weiterer Oxydationsversuch wurde unter etwas andern Bedingungen ausgeführt.

2 g Trinitrotoluol wurden in einer Reibschale mit soviel conc. H_2SO_4 zerrieben, dass sich alles lösen konnte. In diese Lösung wurden allmählich unter beständigem Reiben 3 g Kaliumpersulfat eingetragen. Dann wurde alles in ein Kölbchen gespült und darin eine Zeit lang unter häufigem Umschütteln auf 55°—60° erwärmt. Hierbei trat starke Sauerstoffentwicklung ein, weshalb 3 weitere Gramm Persulfat eingetragen wurden. Nach etwa 8stündiger Erwärmung wurde die ganze Lösung in die doppelte Menge Wasser gegossen, wobei das Trinitrotoluol fast quantitativ als weisser krystallinischer Niederschlag wieder ausfiel.

Offenbar sind Nitrokohlenwasserstoffe gegen Persulfat beständig. Leichter angreifbar dürften vielleicht Substanzen sein wie Phenylhydrazin, Hydrazobenzol, Anilin etc., von denen man weiss, dass sie leicht schon durch gelinde Oxydationsmittel angegriffen werden.

II. Vergleich des Ammoniumpersulfats mit $FeCl_3$ oder $CuSO_4$.

Phenylhydrazin wird durch $FeCl_3$ oder $CuSO_4$ unter Stickstoffentwicklung in Benzol übergeführt im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5HN - NH_2 + O = H_2O + N_2 + C_6H_6.$$

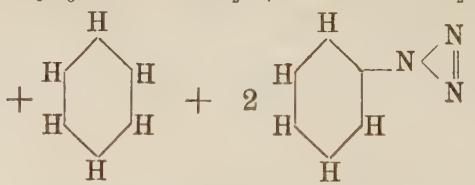
Es liegt die Vermutung nahe, dass die Einwirkung von Persulfat zu den gleichen Produkten führt.

Versetzt man eine wässrige Lösung von 5 g Phenylhydrazin in Form seines schwefelsauren Salzes mit 12,5 g Persulfat und erwärmt langsam in einem Gefässe mit absteigendem Kühler, so scheidet sich zunächst auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein rot gefärbtes Öl ab, dessen Farbe sich bald in Grün verwandelt. Zwischen 60° und 80° geht in geringer Menge ein gelbrotes Öl über, das hauptsächlich aus Benzol besteht, wie leicht durch Geruch und Bildung von Nitrobenzol nachgewiesen werden konnte. Bei weiterem Erwärmen geht ein gelbrotes Öl über, das aber im Gegensatz zum ersten im Wasser untersinkt und durch seinen Geruch und seine starke Explosionsfähigkeit als Diazobenzolimid erkannt werden konnte.

Der dunkelgrüne Niederschlag, der sich beim Erwärmen gebildet hatte, wurde abfiltrirt, eine Zeit lang mit heissem Alkohol am Rückflusskühler behandelt und siedend heiss filtrirt. Das Filtrat verschmierte bald beim Stehen.

Also hatte auch diese Oxydation keinen normalen Verlauf genommen, sondern der grösste Teil der organischen Substanz hatte einen grünen, vielleicht mit Anilinschwarz verwandten Farbstoff gebildet, während der Rest oxydirt worden war, etwa im Sinne der Gleichung:

$$3\ C_6H_5.H.N - NH_2 + 4\ O = 4\ H_2O$$

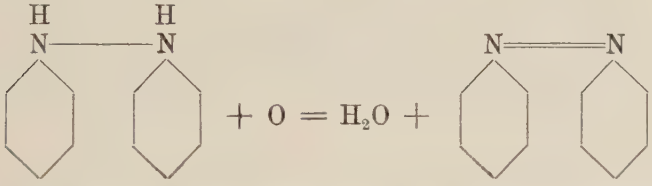


Diazobenzolimid.

Interessant war ein Kontrollversuch, der im Reagensglas mit Phenylhydrazin und Anilin unter ganz gleichen Bedingungen angestellt wurde. Während das im Allgemeinen

schwerer angreifbare Anilin bei gelindem Erwärmen Anilinschwarz bildete, war bei derselben Temperatur noch gar keine Reaktion bei Phenylhydrazin zu bemerken. Erst bei stärkerem Erwärmen trat lebhafte Gasentwicklung ein unter Bildung von Benzol, wie man am Geruch leicht wahrnehmen konnte. Ausserdem schied sich das Benzol in kleinen Tröpfchen an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Beim Stehen bildete sich wieder der grüne Farbstoff.

Hydrazoverbindungen gehen durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid leicht in Azoverbindungen über. Die Oxydation geht meist schon langsam durch den Sauerstoff der Luft vor sich im Sinne der Gleichung:



Bei einem Oxydationsversuch mit Ammoniumpersulfat wurden 2 g Hydrazobenzol in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung langsam und unter häufigem Umschütteln die conc. wässrige Lösung von 3 g Persulfat gegeben. Beim Eintragen des Persulfats färbte sich die Flüssigkeit schnell dunkel und zum Schluss fiel ein dunkelgrüner Niederschlag aus. Nachdem einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wobei gelinde Gasentwicklung eintrat, wurde Wasser zugegeben und abfiltrirt. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisirten kleine, rote, rhombische Kryställchen vom Schmelzpunkt 67°, also Azobenzol. Der Niederschlag wurde mit ganz verd. NH_3 gekocht und siedend heiss filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirte die freie Base Benzidin. Sch. P. 122°.

Also hatte sich ein Teil des Hydrazobenzols vor der Oxydation in der saueren Lösung zu Benzidin umgelagert,

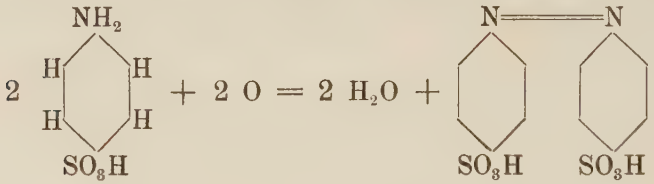
zum Teil war die Oxydation normal von Hydrazobenzol zu Azobenzol verlaufen.

Die sonstigen Produkte sind zurückzuführen auf die Oxydation des Benzidins.

Durch diese beiden Versuche konnte eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Oxydationswirkungen des Ammoniumpersulfats und des Eisenchlorids konstatirt werden.

III. Vergleich des Ammoniumpersulfats mit Kaliumpermanganat.

Laar erhielt durch Oxydation von Sulfanilsäure mit Kaliumpermanganat Azobenzoldisulfonsäure gemäss der Gleichung:



(Laar, J. pr. Ch. 20, 264.)

Verwendet man Ammoniumpersulfat als Oxydationsmittel, so nimmt der Versuch einen ganz anderen Verlauf.

Die Sulfanilsäure wurde wie bei Laars Versuch in Form des Kaliumsalzes angewandt. Ausserdem wurde mit NH_3 schwach alkalisch gemacht und dafür gesorgt, dass die Lösung auch während des Versuchs schwach alkalisch blieb. Gleich nach dem Eintragen des Persulfats färbte sich die Flüssigkeit tief braunrot. Nach etwa 24stündigem Stehen, wobei gelegentlich tüchtig umgeschüttelt wurde, ergab eine Probe im Reagensglas beim Erhitzen keine Sauerstoffentwicklung mehr. Die Lösung wurde deshalb auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft. Beim Erkalten schieden sich dunkelbraune Kryställchen aus. Die wässrige Lösung derselben wurde mit H_2SO_4 angesäuert und nach dem Kochen mit Tierkohle heiss filtrirt. Beim Erkalten des Filtrats

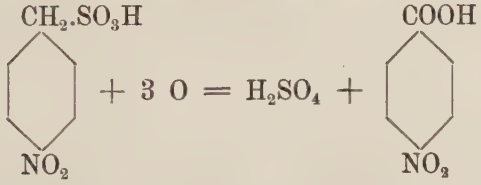
schieden sich wieder Kryställchen mit hellerer Farbe ab. Sie wurden abfiltrirt und mehrmals mit Wasser gedeckt, wobei die braunen Beimengungen fast gänzlich verschwanden, bis sie schliesslich als Sulfanilsäure erkannt wurden.

Also war auch diese Oxydation nicht so verlaufen, wie man annehmen konnte, sondern der grösste Teil des Ausgangsmaterials war unverändert geblieben, und nur ein kleiner Teil desselben war unter Bildung eines braunen Farbstoffes oxydirt worden, obwohl die berechnete Menge Sauerstoff zur Verfügung war, nämlich auf 2 Mol. Sulfanilsäure 2 Atome Sauerstoff.

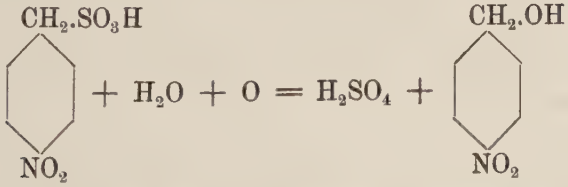
Durch einen weitern Versuch, der unter ähnlichen Bedingungen angestellt wurde, — es wurde zur Neutralisation des im Verlauf des Versuchs sich bildenden NH_4HSO_4 Pottasche verwendet — wurde kein besseres Resultat erzielt.

---

p-Nitrobenzylsulfonsäure wird durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt:



Mit Ammoniumpersulfat wurde der Versuch gemacht, die Oxydation nur bis zur Bildung des p-Nitrobenzylalkohols durchzuführen durch Zusatz der berechneten Menge des Oxydationsmittels im Sinne der Gleichung:



10 g p-nitrobenzylsulfonsaures Natrium wurden in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 11 g

Ammoniumpersulfat versetzt und tüchtig umgeschüttelt. Später wurde angewärmt und zum Schluss aufgekocht, wobei starke Sauerstoffentwicklung auftrat. Nach dem Abkühlen wurde filtrirt, das saure Filtrat alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine geringe Menge gelber Nädelchen zurück, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 102° schmolzen, also jedenfalls ein Gemenge von p-Nitrobenzylalkohol und p-Nitrobenzaldehyd darstellten. Ersterer hat den Sch. P. 93°, letzterer schmilzt bei 106°.

Der wässrige Rückstand wurde mit verd. H_2SO_4 angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt und abgedunstet, wobei geringe Mengen einer gelben Substanz zurückblieben, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden und den Schmelzpunkt von p-Nitrobenzoësäure 238° hatten. Die Hauptmenge der organischen Substanz musste noch in der rotgelben wässrigen Lösung sein. Dieselbe wurde deshalb nach dem Neutralisiren mit Soda bis auf einen geringen Rückstand eingedampft, aus dem beim Erkalten der grösste Teil des angewandten p-nitrobenzylsulfonsauren Natriums auskrystallisirte.

Derselbe Versuch wurde mit der dreifachen Menge Ammoniumpersulfat wiederholt, um die Oxydation bis zur p-Nitrobenzoësäure durchzuführen.

Die Ausbeute an Säure war etwas besser, doch war auch diesmal der bei weitem grösste Teil des Ausgangsmaterials unverändert geblieben, wie sich beim Eindampfen ergab.

Zum Zweck einer Analyse wurde dss Baryumsalz dargestellt $(C_6H_4.NO_2.COO)_2\,Ba + 5\,H_2O$. Das Baryum wurde als $BaSO_4$ bestimmt.

Angewandt: 0,1695 g $(C_6H_4NO_2.COO)_2Ba + 5\,H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
0,0415 g Ba	0,0416 g Ba
24,50%	24,54%

Bei der Analyse fiel beim Erkalten die freie Säure aus dem Filtrat wieder aus. Ihr Schmelzpunkt betrug wieder 238°, also ohne Zweifel p-Nitrobenzoësäure.

Durch elektrolytische Oxydation gelingt es unter gewissen Bedingungen, p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzylalkohol zu oxydiren, während man mit den sonst gebräuchlichen Oxydationsmitteln p-Nitrobenzoësäure erhält. Auch Ammoniumpersulfat reagirt mit p-Nitrotoluol nicht nach Gleichung I, sondern nach II:

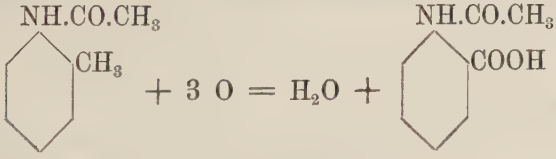
$$\text{I)}\quad \underset{4}{NO_2}.C_6H_4.\underset{1}{CH_3} + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O$$
$$= \underset{4}{NO_2}.C_6H_4.\underset{1}{CH_2.OH} + 2\ NH_4HSO_4.$$

$$\text{II)}\quad \underset{4}{NO_2}.C_6H_4.\underset{1}{CH_3} + 3\ (NH_4)_2S_2O_8 + 2\ H_2O$$
$$= \underset{4}{NO_2}.C_6H_4.\underset{1}{COOH} + 6\ NH_4HSO_4.$$

(Elbs, Zeitschrift für Electrochemie B. 2.)

Acetorthotoluidin geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung in Acet-o-amidobenzoësäure über, eine Isomere der von Hofmann (B. IX. 1299) auf demselben Wege aus Acet-p-toluidin gewonnenen Säure. [B. 14, 263. Acetylorthoamidobenzoësäure von Bedson und King (Chem. soc. 1880, 742.)]

Die Vermutung lag nahe, dass mit Ammoniumpersulfat die Oxydation in gleichem Sinne, also gemäss der Gleichung:



verlaufen könnte.

5 g Acetyl-o-toluidin wurden deshalb in heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge stark alkalisch

gemacht. Diese Lösung wurde allmählich unter häufigem Umschütteln mit einer conc. wässrigen Lösung von 27 g Ammoniumpersulfat versetzt und dann auf dem Wasserbad eine Zeit lang auf einer Temperatur von etwa 50° erhalten, ohne dass eine Reaktion zu bemerken gewesen wäre. Bei stärkerem Anheizen trat bald eine Trübung ein, und schliesslich fiel ein brauner Niederschlag aus. Gleichzeitig trat heftige Gasentwicklung ein, und die Flüssigkeit nahm einen sauern Charakter an. Nach dem Filtriren wurde das gelbe Filtrat wieder alkalisch gemacht, wobei es sich dunkler färbte. Beim Erhitzen desselben trat eine äusserst starke Stickstoffentwicklung ein, die nicht nur von einer Zersetzung des Ammoniumpersulfats herrühren konnte, sondern jedenfalls auch auf eine Zersetzung der organischen Substanz schliessen liess.

Bei einem weitern Versuch wurden 3 g Acet-o-toluidin in Wasser gelöst und mit soviel K_2CO_3 versetzt, als zur Neutralisation der sich im besten Falle event. bildenden organischen Säure und zur Neutralisation des $KHSO_4$ berechnet war. Hierzu wurde allmählich eine conc. wässrige Lösung von 17 g Kaliumpersulfat gesetzt und häufig unter Erwärmen auf dem Wasserbade umgeschüttelt.

Nach einigen Stunden wurde allmählich bis zum Sieden erhitzt, wobei wie bei dem früheren Versuche Trübung und Abscheidung einer braunen Schmiere eintrat. Gleichzeitig trat ein starker Isonitrilgeruch auf. Um das Isonitril zu entfernen, wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Es waren aber nur ganz geringe Mengen desselben vorhanden. In der Vorlage konnte es nur durch seinen intensiven Geruch nachgewiesen werden.

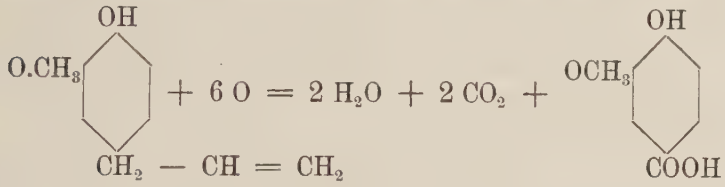
Der braune in Alkali unlösliche Rückstand wurde abfiltrirt und mit Alkohol und etwas Tierkohle am Rückflusskühler gekocht und heiss filtrirt. Beim Stehen des Filtrats schied sich eine braune Schmiere aus, deren Aufarbeitung sich nicht verlohnte.

Das wässrige Filtrat wurde mit HCl angesäuert und

nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt, ohne dass sich dabei etwas im Äther löste.

Der Oxydationsversuch war also auch diesmal ganz abnorm verlaufen, wie man schon an der Isonitrilbildung erkennen kann.

Kaliumpermanganat oxydirt Eugenol zu Vanillinsäure (Erlenmeyer B. 9, 273). Der gleiche Versuch wurde mit Ammoniumpersulfat angestellt, also im Sinne der Gleichung:



16,4 g Eugenol wurden in wenig mässig conc. NaOH gelöst und dann allmählich unter heftigem Schütteln und guter Kühlung des Kolbens mit 215 g Ammoniumpersulfat versetzt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Lösung stets alkalisch blieb. Es trat sofort eine Dunkelfärbung ein und allmählich bildete sich ein fein verteilter, schwarzbrauner Niederschlag. Auch war eine lebhafte Gasentwicklung zu bemerken. Unter zeitweiligem Umschütteln blieb der Kolben bis zum nächsten Tage stehen. Jetzt wurde eine Probe abfiltrirt und mit HCl angesäuert, ohne dass etwas ausfiel.

Darauf wurde das Ganze ein Stück weit eingedampft, wobei starke Gasentwicklung entstand, und die Flüssigkeit einen sauern Charakter annahm. Nachdem wieder alkalisch gemacht war, wurde abfiltrirt.

Das dunkelrote Filtrat färbte sich beim Ansäuern heller, und beim Stehen trat sogar eine Trübung ein.

Der Versuch liess sich auf diese Weise also nicht analog dem Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat durchführen.

Ein Oxydationsversuch in saurer Lösung erzielte kein besseres Resultat.

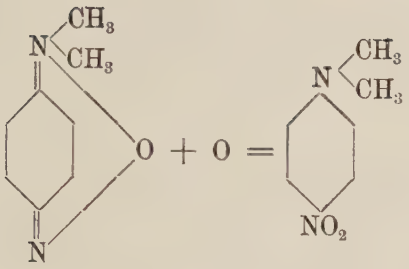
10 g Eugenol wurden in Eisessig gelöst und diese Lösung zuerst mit einer wässrigen Lösung von 19,3 g 72% Persulfat versetzt. Das Persulfat konnte nur in ganz kleinen Portionen und unter tüchtigem Umschütteln zugesetzt werden, weil es in Eisessig sehr schwer löslich ist. Nachdem alles Persulfat in Lösung gegangen war, wurden weitere 19,3 g zugesetzt. Auf diese Art wurde innerhalb 14 Tagen der Rest des Persulfats und zwar in fester Form zugegeben, sodass jetzt auf 1 Mol. Eugenol 6 Mol. Persulfat kamen. Es wurde auch noch etwas Eisessig zugesetzt, und damit sich das Persulfat besser lösen konnte, auch noch etwas Wasser. Trotzdem blieb ein geringer Teil ungelöst zurück.

Inzwischen wurde auf dem Wasserbade von Zeit zu Zeit schwach angewärmt. Dabei färbte sich wie bei dem Versuche in alkalischer Lösung die Flüssigkeit dunkler, jedoch ohne dass ein Niederschlag ausfiel.

Nach 14 Tagen wurde nochmals stark erwärmt, und nachdem abfiltrirt war, das erkaltete Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers blieben nur ganz geringe Mengen einer schmierigen Substanz zurück.

Der grösste Teil des Eugenols war unverändert geblieben, wie man auch schon aus dem scharfen Geruch nach Nelkenöl schliessen konnte, der während der ganzen Versuchsdauer unverändert fortbestand.

Die Überführung der Nitrosogruppe des Nitrosodimethylanilins in die Nitrogruppe gelingt einmal durch Einwirkung von Ferricyankalium in alkalischer Lösung, besser aber vermittelst einer Lösung von Kaliumpermanganat im Sinne der Gleichung:



Mit Ammoniumpersulfat nimmt die Oxydation einen anderen Verlauf.

5 g Nitrosodimethylanilin wurden in verd. H_2SO_4 gelöst, und zu dieser Lösung 9 g Persulfat in wässriger Lösung langsam zugegeben. Beim Eintragen des Persulfats fiel anfangs wieder schwefelsaures Nitrosodimethylanilin aus. Der Rest wurde deshalb langsam unter Schütteln und gelegentlichem Erwärmen zugesetzt, wobei auch fast alles in Lösung blieb.

Beim Umschütteln war nach einiger Zeit starke Gasentwicklung zu bemerken. Nach drei Tagen ergab eine Probe, dass das Nitrosodimethylanilin noch grösstenteils unverändert geblieben war.

Auf Zusatz von weiteren 9 g Persulfat fiel kein schwefelsaures Nitrosodimethylanilin aus. Aber immer noch war eine äusserst heftige Gasentwicklung zu bemerken, die den Gedanken nahe legte, das entweichende Gas sei Stickstoff.

Nachdem eine Woche hindurch häufig umgeschüttelt und zum Schluss über die Zersetzungstemperatur des Persulfats erhitzt war, wurde nach dem Erkalten mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers blieben nur ganz geringe Mengen einer braunen, krystallinischen Substanz zurück, die für Hydrochinon gehalten wurde, wofür auch die starke Stickstoffentwicklung sprach. Als Zwischenprodukt hatte sich wahrscheinlich Indoanilin gebildet. Wenigstens hatte eine Probe beim Verdunsten des Äthers einen

Rückstand hinterlassen, der sich in Säure mit roter, in Alkalien mit blauer Farbe löste.

α-Milchsäure wird von Kaliumpermanganat zu Brenztraubensäure oxydirt.

Mit Ammoniumpersulfat wurde der Versuch gemacht, Trichlor-α-milchsäure zu Trichlorbrenztraubensäure zu oxydiren nach folgendem Schema:

$$CCl_3.CH(OH).COOH + O = H_2O + CCl_3.CO.COOH.$$

10 g Trichlormilchsäure wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer conc. wässrigen Lösung von 14 g Persulfat versetzt. Die Flüssigkeit blieb einige Tage unter gelegentlichem Umschütteln stehen. Dabei trübte sie sich etwas und nahm einen stechenden Geruch an. Nach einer Woche wurde mit Äther ausgeschüttelt, bei dessen Verdunsten weisse Krystallwarzen zurückblieben, die aus wenig Wasser umkrystallisirt wurden. Nach dem Trocknen und Abpressen schmolzen sie zwischen 105° bis 112°.

Die Trichlormilchsäure war also fast gar nicht angegriffen worden. Auffällig war nur, dass die Krystalle stark nach Chloral rochen. Nebenher war also doch ein geringer Teil der Trichlormilchsäure gespalten worden im Sinne der Gleichung:

$$CCl_3.CH.OH.COOH + O = CCl_3C\begin{matrix}O\\ \diagup\\ H\end{matrix} + H_2O + CO_2.$$

Um das Chloral nachzuweisen, wurde die Eigenschaft desselben benutzt, sich bei der Einwirkung wässriger Alkalien in Chloroform und ameisensaures Salz zu spalten.

Ein Teil der Krystalle wurde in Wasser gelöst, und die wässrige Lösung mit Soda schwach alkalisch gemacht. Dann wurde ziemlich lange Zeit erwärmt. Es schied sich jedoch kein Chloroform ab. Nach dem Ansäuern mit HCl

wurde mit Äther ausgeschüttelt, und der ätherische Auszug sowohl, wie der wässrige Rückstand mit $HgCl_2$ und $AgNO_3$ auf Ameisensäure geprüft. Beim Rückstand fand Silberabscheidung statt.

Jedenfalls waren nur Spuren von Chloral gebildet worden, der weitaus grösste Teil der Trichlormilchsäure war unverändert geblieben.

Zimmtsäure wird von Kaliumpermanganat zu Phenylglycerinsäure oxydirt gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5.CH = CH.COOH + H_2O + O$$
$$= C_6H_5.CH.(OH).CH.(OH).COOH.$$

Mit Ammoniumpersulfat lässt sich die Oxydation nicht so durchführen.

Zu einer Lösung von 10 g Zimmtsäure in Soda wurde eine wässrige Lösung von 18 g Persulfat gegeben und unter gelegentlichem Umschütteln einige Tage stehen gelassen. Der Geruch nach Zimmtsäure blieb während dieser Zeit immer noch vorherrschend. Nach Verlauf einiger Tage war der Geruch nach Bittermandelöl deutlich zu bemerken.

Es war also eine Spaltung des Moleküls vor sich gegangen unter Bildung von Benzaldehyd. Zur Entfernung desselben wurde Wasserdampf eingeleitet. In der Vorlage wurde der Aldehyd durch den Sauerstoff der Luft zu Benzoësäure oxydirt, die in ziemlicher Menge ausfiel.

Während des Einleitens der Wasserdämpfe schied sich eine braungrüne harzige Masse aus, von der abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit HCl angesäuert und weiter mit Wasserdämpfen destillirt; es ging aber dabei nur noch Wasser über.

Die grüne harzige Substanz, die in heissem Alkohol löslich war, wurde nach dem Trocknen der Destillation unterworfen.

Bei 145° gingen einige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit über, die jedenfalls Styrol darstellten, das ja bei 146° siedet, wie man auch am Geruch erkennen konnte. Beim Erhitzen hatte sich also aus der Zimmtsäure Styrol gebildet nach dem Schema:

$$C_6H_5.CH = CH.COOH + H_2O$$
$$= C_6H_5.CH = CH_2 + CO_2 + H_2O.$$

Das Styrol hatte sich dann unter dem Einfluss des sauern schwefelsauern Ammoniums polymerisirt.

Bei diesen Versuchen hatte es sich gezeigt, dass die Einwirkung des Ammoniumpersulfats nur in wenigen Fällen die gleiche war wie die des Permanganats, sondern entweder war das Ausgangsmaterial unverändert geblieben, oder die Oxydation hatte einen ganz abnormen Verlauf genommen.

Ausnahmen machten nur p-Nitrotoluol und p-Nitrobenzylsulfonsäure, die durch Ammoniumpersulfat zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt werden.

IV. Vergleich des Ammoniumpersulfats mit Chromsäure.

Alkohole werden durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure leicht zu Aldehyden und den entsprechenden Säuren oxydirt.

Mit Ammoniumpersulfat lässt sich die Oxydation ebenfalls bewirken, also für Äthylalkohol nach folgendem Schema:

$$CH_3.C\begin{matrix}H\\H\\OH\end{matrix} + O = H_2O + CH_3.C\begin{matrix}O\\\\H\end{matrix}$$

Versetzt man 10 g Äthylalkohol mit einer wässrigen Lösung von 70 g Persulfat und lässt unter gelegentlichem Umschütteln eine Weile stehen, so erwärmt sich die Lösung nach einigen Stunden, ein Beweis dafür, dass das Persulfat auf den Alkohol einwirkt. Es ist deshalb gute Kühlung

notwendig, weil sonst der leicht flüchtige Acetaldehyd gleich nach seiner Entstehung verdunstet.

Nach Verlauf eines halben Tages etwa macht sich die Bildung des Aldehyds durch den intensiven Geruch bemerkbar.

Die Oxydation wurde an einem heissen Sommertage ausgeführt, und es wurde deshalb der Aldehyd nur durch die Violettfärbung einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung und durch die Reduktion von $AgNO_3$ nachgewiesen.

Um dieser Schwierigkeit entgegen treten zu können, wurde bei einem weitern Versuch ein höher siedender Alkohol gewählt, durch dessen Oxydation ein entsprechend hochsiedender Aldehyd entstehen musste, den man also durch Destillation leichter rein erhalten konnte.

Durch Oxydation von Isoamylalkohol entsteht der bei 92° siedende Isovaleraldehyd:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CH_2.OH + O$$

$$= H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - C\!<\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}$$

50 g Isoamylalkohol wurden langsam zu einer wässrigen Lösung von 220 g Persulfat gegeben. Dabei musste tüchtig umgeschüttelt werden, damit die wässrige Persulfatlösung auf den darüber schwimmenden Isoamylalkohol einwirken konnte. Am folgenden Tage war der Geruch nach Isovaleraldehyd deutlich zu bemerken. Nach 30 Stunden etwa wurde abdestillirt. Um das Stossen zu vermeiden, wurde ein langsamer Strom von Wasserdampf eingeleitet, der die Flüssigkeitsschichten durcheinander treiben sollte.

Das Destillat wurde mit Soda versetzt zur Neutralisation der etwa entstandenen Isovaleriansäure. Die obere gelbe Schicht wurde dann im Scheidetrichter von dem Wasser getrennt und der Isovaleraldehyd durch Ausschütteln mit

einer sehr conc. Natriumbisulfitlösung, in die ausserdem noch schweflige Säure eingeleitet worden war, als Additionsprodukt von Isovaleraldehyd und Natriumbisulfit nachgewiesen. Es fiel in Gestalt dieses Additionsproduktes in reichlicher Menge aus.

Beim Destilliren bildeten sich im Kolben verharzte Aldehydkondensationsprodukte, gleichzeitig färbte sich die Flüssigkeit braunrot.

Önanthol, der normale Heptylaldehyd, kann leicht aus Rizinusöl dargestellt werden, durch Destillation unter vermindertem Druck. Er bildet das Ausgangsmaterial zur Gewinnung vieler Verbindungen der Reihe C_7 . . . So geht er auch durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in die normale Heptylsäure über:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + O$$

$$= CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

(Schorlemmer, Grimshaw, A. 170, 141.)

Auch mit Ammoniumpersulfat kann man dies erreichen, doch ist die Ausbeute ziemlich gering. Die Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ verläuft übrigens auch nur mässig gut.

10 g Önanthol werden langsam aus einem Tropftrichter zu einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Persulfat gegeben. Die beiden Flüssigkeitsschichten werden oft gehörig durcheinander gejagt, um eine bessere Einwirkung des Persulfats zu ermöglichen. Nach 2—3 Tagen wird angewärmt, bis sich alles Persulfat zersetzt hat. Dann wird mit H_2SO_4 stark angesäuert, die Ölschicht von der wässrigen Lösung getrennt, und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium aus einem kleinen Fraktionirkölbchen destillirt.

Bei 220° stellt sich das Thermometer ein und 2—3 g Heptylsäure gehen über.

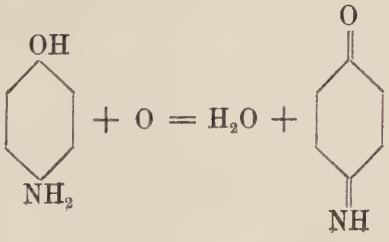
Chromsäure oxydirt p-Amidophenol zu Chinon. (Körner, J. pr. Ch. 1867, 615.)

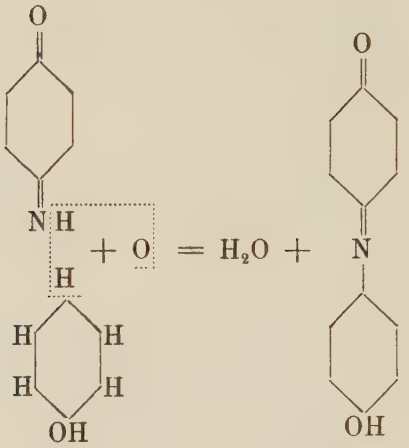
Mit Ammoniumpersulfat nimmt die Oxydation einen andern Verlauf.

Eine wässrige Lösung von 5 g schwefelsaurem p-Amidophenol wurde mit der berechneten Menge Persulfat versetzt. Gleich nach dem Eintragen des Persulfats färbte sich die anfangs hellrote Lösung schnell dunkler bis zu einem schönen, dunkeln Violett. Bei zeitweiligem Umschütteln war eine deutliche Gasentwicklung zu bemerken.

Am nächsten Tage war die violette Farbe verschwunden, und ein schwarzer Niedersclhag dafür ausgefallen, der sich in conc. H_2SO_4 mit schöner blauer, in Alkohol mit roter Farbe löste, wie durch eine Probe mit einem kleinen Teil des Niederschlags festgestellt wurde. Er wurde abfiltrirt, eine Zeit lang mit Alkohol am Rückflusskühler gekocht und heiss filtrirt. Aus dem roten Filtrat fiel beim Verdunsten des Alkohols eine dunkle Schmiere aus.

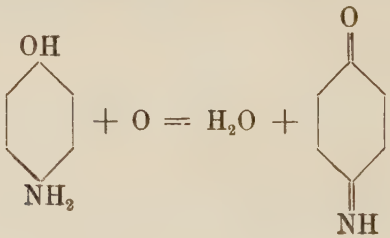
Aus der Löslichkeit des Niederschlags in Alkohol mit roter, in H_2SO_4 mit blauer Farbe kann man vielleicht schliessen, dass sich ein dem Indophenol verwandter Farbstoff gebildet hatte. Indophenol ist ein Farbstoff, der durch Oxydation eines Gemisches von p-Amidophenol mit Phenol entsteht:

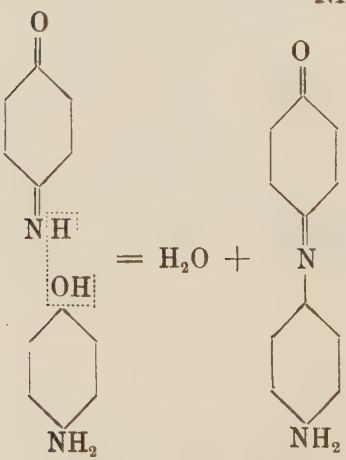




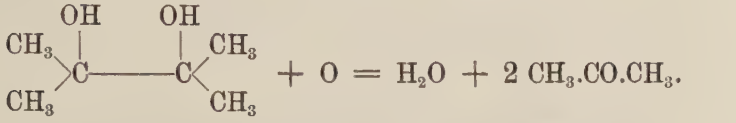
Indophenol.

Vermutlich hatte die Oxydation mit Persulfat einen ähnlichen Verlauf genommen, nur hatte bloss ein Sauerstoffatom oxydirend gewirkt, wie auch vorher berechnet war. Das als Zwischenprodukt entstandene Chinonimid hatte sich mit einem weitern Molekül p-Amidophenol umlagern müssen, was durch folgendes Schema ausgedrückt werden kann:

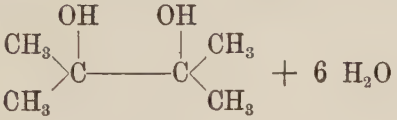




Pinakon wird durch Chromsäuregemisch zu Aceton oxydirt im Sinne der Gleichung:



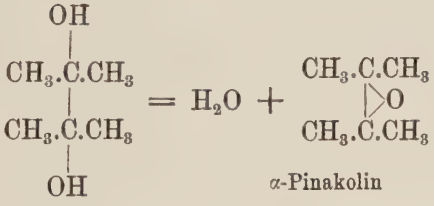
Bei einem Versuch mit Ammoniumpersulfat wurde an Stelle von Pinakon das Hydrat desselben, also der Körper



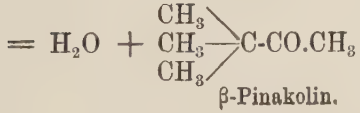
verwandt.

Die wässrige Lösung von 10 g Pinakonhydrat wurde mit der berechneten Menge Persulfat versetzt und tüchtig umgeschüttelt. Nach einer Weile wurde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade schwach erwärmt und zum Schluss aufgekocht. Dann wurde abdestillirt, bis man annehmen konnte, dass im Destillat alles etwa gebildete Aceton enthalten sei. Nachdem die Vorlage gewechselt war, wurde weiter destillirt, wobei ein Teil der organischen Substanz verharzte.

Das erste Destillat wurde 3 bis 4 Stunden lang mit mässig conc. H_2SO_4 am Rückflusskühler gekocht, um alles unverändert gebliebene Pinakon, das vielleicht schon mit übergegangen war, in Pinakolin zu verwandeln, im Sinne der Gleichung:



α-Pinakolin



β-Pinakolin.

Eine Pinakolinbildung war auch deutlich am Geruch und den öligen Tropfen, die sich an den Gefässwänden bildeten, zu bemerken.

Das Aceton wurde durch die Jodoformreaktion nachgewiesen. Es fielen reichliche Mengen von Jodoform aus, ein Beweis dafür, dass das meiste Pinakonhydrat oxydirt war. Das Pinakonhydrat, von dem ausgegangen war, hatte ebenfalls eine Jodoformbildung bei der Behandlung mit Jod und Alkali ergeben, allerdings nur schwach. Deswegen musste aber das erste Destillat mit H_2SO_4 behandelt werden, um alles Pinakon, das mit dem gebildeten Aceton überdestillirt war, vor der Jodoformreaktion in Pinakolin zu verwandeln.

Der zweite Teil des Destillats wurde fast bis zur Trockene eingedampft. Beim Erkalten schieden sich 2 g Pinakonhydrat aus, die also unverändert geblieben waren, wie sich durch den Sch. P. 46° leicht feststellen liess.

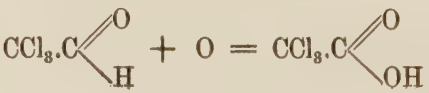
Das Resultat des Versuchs war das, dass ein Teil des Pinakonhydrats unverändert blieb, ein zweiter Teil verharzte, und der dritte grösste Teil in Aceton übergeführt wurde.

Durch diese Versuche hatte sich ergeben, dass in manchen Fällen eine Analogie zwischen den Oxydationswirkungen des Ammoniumpersulfats und der Chromsäure besteht.

V. Vergleich des Ammoniumpersulfats mit Salpetersäure.

Chloral lässt sich mit rauchender Salpetersäure leicht in Trichloressigsäure überführen. Ammoniumpersulfat dagegen wirkt fast gar nicht darauf ein.

Es wurde dies durch einen Versuch klargelegt, der mit Chloralhydrat angestellt wurde, da ja Chloral in wässriger Lösung doch in Chloralhydrat übergeht. Es sollte oxydirt werden nach folgendem Schema:



Eine wässrige Lösung von 12 g Chloralhydrat wurde mit einer conc. Lösung des berechneten Persulfats versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln einige Tage lang stehen gelassen. Dabei war deutlich der Geruch nach Ozon zu bemerken. Nach 4 Tagen wurde mit Soda neutralisirt, und dann mit Äther ausgeschüttelt.

Beim Verdunsten des Äthers schieden sich farblose Krystalle ab, die man am Geruch schon als Chloralhydrat erkennen konnte, nur lag der Sch.-P. einige Grade zu tief.

Der wässrige Rückstand wurde stark angesäuert und ebenfalls mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich farblose Krystalle von demselben Schmelzpunkt ab. Das Chloralhydrat war also aus der neutralen Lösung nicht vollständig ausgezogen worden.

Die Vermutung lag nahe, dass beides Chloralhydrat sei, das durch etwas beigemengte Trichloressigsäure verunreinigt sei, was auch dadurch eine Bestätigung erhielt, dass die wässrige Lösung der Krystalle sauer reagirte.

Nun zerfällt eine wässrigs Lösung von Trichloressigsäure beim Kochen in Chloroform und Kohlensäure:

$$CCl_3.C\begin{cases} O \\ OH \end{cases} = CCl_3H + CO_2$$

Durch diese Reaktion wurde die gebildete Trichloressigsäure nachgewiesen.

Der ganze Rückstand wurde in Wasser gelöst und einige Zeit zum Kochen erhitzt. Beim Stehen schied sich das Chloroform in Gestalt eines grossen Öltropfens am Boden des Gefässes ab. Derselbe wurde von der übrigen Flüssigkeit getrennt, die dann wieder mit Äther ausgezogen wurde.

Jetzt schied sich das Chloralhydrat beim Verdunsten des Äthers in reinem Zustande ab, wie durch seinen Schmelzpunkt von 56° festgestellt wurde.

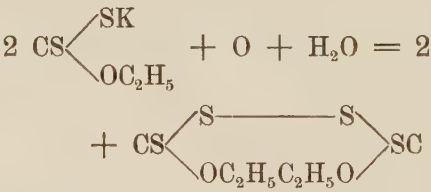
Zimmtsäure wird durch verd. HNO_3 zunächst in Bittermandelöl, dann in Benzoësäure übergeführt. Eine ähnliche Oxydation muss im Organismus vor sich gehen, da in den Organismus eingeführte Zimmtsäure in den Harn als Hippursäure übergeht. (Erdmann, Marchand A. 44. 344.)

Wie die Oxydation mit Ammoniumpersulfat verläuft, wurde vorher schon S. 21 ausführlich beschrieben.

Ebenso wurde schon S. 24 erwähnt, dass Önanthol mit Ammoniumpersulfat zur normalen Heptylsäure oxydirt werden kann, was mit verd. HNO_3 ebenfalls gelingt (Kraft, B. 15, 1717), und für eine gewisse Analogie der beiden Oxydationsmittel spricht.

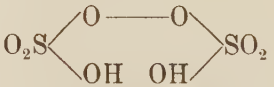
VI. Vergleich des Ammoniumpersulfats mit Jod.

Xanthogensaures Kalium wird durch Jod oxydirt nach dem Schema:

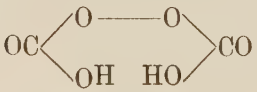


Im Handbuch von Beilstein findet sich für diesen Körper die Bezeichnung Äthyldioxysulfocarbonat.

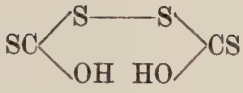
Ich möchte dafür den Namen Dithioüberkohlensäurediäthylester vorschlagen auf Grund folgender Ableitung:



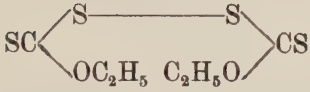
Überschwefelsäure



Überkohlensäure.



Dithioüberkohlensäure



Dithioüberkohlensäurediäthylester

Auch mit Ammoniumpersulfat wird bei der Oxydation im Sinne dieser Gleichung eine gute Ausbeute erzielt, sodass man wohl auf eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Oxydationswirkungen des Jods und Persulfats schliessen darf.

(Desains, J. 1847. 48, 690.)

(Debus, A. 72. 4.)

Wenn man eine wässrige Lösung von 10 g xanthogensaurem Kalium und 6 g K_2CO_3 mit einer Lösung von 10 g Persulfat versetzt, so trübt sich die Mischung bald nach dem Eintragen des überschwefelsauren Ammoniums, während sich am Boden des Gefässes ein Öl abscheidet, namentlich beim Erwärmen auf 50°—60°.

Das Öl kann im Scheidetrichter leicht getrennt und in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht werden. Durch Umkrystallisiren aus wenig Äther erhält man so den Körper in reinem Zustand.

VII. Solche Oxydationsvorgänge, welche das Persulfat als Oxydationsmittel unterscheiden von den gebräuchlichen Oxydationsmitteln.

Schon eingangs dieser Arbeit S. 5 ist erwähnt, dass o-Nitrophenol durch die Oxydation mit Ammoniumpersulfat in Nitrohydrochinon übergeführt werden kann. Und zwar ist der Verlauf des Versuchs ein so günstiger, dass speziell für diesen Fall die Oxydation durch Ammoniumpersulfat als Darstellungsmethode brauchbar ist.

In einer Arbeit, die über Oxydationen mit Ammoniumpersulfat handelt, muss deshalb der Verlauf dieses Versuchs, der die charakteristische, oxydirende Wirkung des überschwefelsauren Ammoniums in eklatantester Weise zeigt, unbedingt beschrieben werden.

Eine Lösung von 35 g o-Nitrophenol, 50 g NaOH und 50 g $(NH_4)_2S_2O_8$ in 1500 g Wasser bleibt unter gelegentlichem Umschütteln $1^1/_2$ bis 2 Tage stehen. Dann wird mit H_2SO_4 angesäuert, mit Dampf das unveränderte Nitrophenol abgetrieben, der erkaltete Rückstand von geringen Mengen ausgeschiedenen Harzes abfiltrirt und mit Äther ausgeschüttelt.

Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten Krystallkrusten von Nitrohydrochinon, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol rein ist.

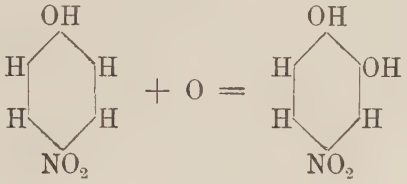
(Elbs, Journ. f. pr Ch. 48. 1893.)

Man konnte annehmen, dass die andern Substitutionsprodukte des Phenols mit unbesetzter Parastellung sich Ammoniumpersulfat gegenüber gerade so verhalten würden, wie o-Nitrophenol. Und in der That wurde auch schon im April 1894 von der chemischen Fabrik vorm. E. Schering, Berlin ein Patent genommen auf die Herstellung von Hydrochinon und seinen Homologen. (D. R. P. 81068 vom 26. April 1894.) Nähere Angaben hierüber finden sich in der Chemikerzeitung 1895, S. 1147, wo unter anderm ein Oxydationsversuch als Beispiel ausführlich beschrieben ist. Es heisst dort: „Man trägt z. B. in eine Lösung von 1,2 kg Carbolsäure und 2,5 kg Natronhydrat in 75 kg Wasser allmählich 3 kg Kaliumpersulfat ein und lässt 1 bis 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40° stehen. Nach beendigter Reaktion leitet man CO_2 ein, destillirt unverändertes Phenol mit Wasserdampf ab, kocht den Rückstand mit verd. Säure und schüttelt das Hydrochinon mit Äther aus.“

Auch bei den Carboxylderivaten des Phenols mit unbesetzter Parastellung kann durch Persulfat eine Hydroxylirung

des Benzolkerns bewirkt werden. Das Verfahren ist das oben erwähnte. Es wurden so erhalten: Aus Salicylsäure Hydrochinoncarbonsäure, aus den Kresotinsäuren Homohydrochinoncarbonsäure. (Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin. D. R. P. 81297 v. 3./5. 94. Kl. 12.)

Der günstige Verlauf der Oxydation des o-Nitrophenols in alkalischer Lösung mit Ammoniumpersulfat zu Nitrohydrochinon gab die Veranlassung mit einigen andern Nitrophenolen Oxydationsversuche anzustellen. Die Wahl des p-Nitrophenols lag sehr nahe. Es wurde der Versuch gemacht, dasselbe zu oxydiren im Sinne des Schemas:



Die Lösung von 20 g p-Nitrophenol in viel Wasser wurde mit NaOH stark alkalisch gemacht und mit der berechneten Menge Persulfat in wässriger Lösung versetzt. So blieb die Mischung unter häufigem Umschütteln einige Tage stehen. Die ursprünglich gelbe Lösung wurde während des Stehens schnell dunkler und schliesslich fast schwarz. Beim Schütteln war immer eine äusserst lebhafte Gasentwicklung zu bemerken.

Als nach einigen Tagen beim Erwärmen auf dem Wasserbad keine wesentliche Sauerstoffentwicklung mehr eintrat, wurde angesäuert und der Niederschlag, der sich dabei bildete, abfiltrirt.

Das Filtrat wurde zur Trockene eingedampft, und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei schieden sich lange, braungelbe Krystalle, daneben aber auch eine schwarze, stark verschmierte Masse aus. Die Schmiere wurde durch Umkrystallisiren aus Petroläther und dann aus Benzol

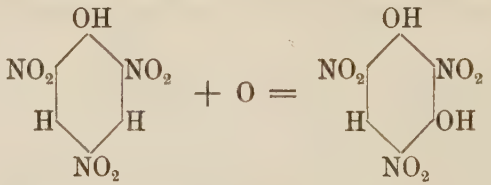
gereinigt, während die Krystalle nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol rein erhalten wurden.

Der Sch. P. 114° gab darüber Aufschluss, dass in beiden Fällen unverändertes p-Nitrophenol vorlag. Nach genügendem Trocknen wurde eine Analyse daran angeschlossen:

Berechnet:	Gefunden:
51,79% C	52,13% C
3,59% H	3,47% H.

Bemerkenswert war, dass sich die Krystalle in Kalilauge mit roter Farbe lösten, während die Lösung von reinem p-Nitrophenol in Alkalien gelb ist, ein Umstand, der für die spurenweise Bildung eines Dioxyphenols sprach.

Der nächste Versuch, Nitrophenol in alkalischer Lösung mit Persulfat zu oxydiren, wurde mit Pikrinsäure angestellt, die nach folgendem Schema oxydirt werden sollte



also zum s-Trinitroresorcin.

15 g Pikrinsäure wurden in einer reichlichen Menge Wasser gelöst, mit NaOH stark alkalisch gemacht und dann mit der berechneten Menge Ammoniumpersulfat versetzt. Die Lösung blieb unter häufigem Umschütteln länger als eine Woche stehen, weil bei gelegentlichem Anwärmen immer noch Sauerstoffentwicklung auftrat. Nach dieser Zeit war die Sauerstoffentwicklung nur noch sehr gering.

Es wurde deshalb angesäuert, wobei sich die Lösung dunkler färbte, während ein gelber, krystallinischer Niederschlag ausfiel, der abfiltrirt und getrocknet wurde.

Durch den Sch. P. 122° wurde festgestellt, dass es unveränderte Pikrinsäure war, und zwar dem Gewicht nach der grösste Teil der angewandten Substanz.

Das Filtrat wurde bis zur Hälfte etwa eingedampft. Beim Erkalten schieden sich wieder gelbe Kryställchen aus, die in heissem Wasser gelöst und mit K_2CO_3 neutralisirt wurden. Dabei fiel das charakteristische Kaliumsalz der Pikrinsäure aus. Nach dem Ansäuern mit HCl wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Ebenso wurde die ursprüngliche Mutterlauge mit Äther ausgezogen. In beiden Fällen krystallisirte Pikrinräure aus, worüber der Schmelzpunkt Aufschluss gab. Auf diese Art wurde die angewandte Pikrinsäure fast vollständig zurückgewonnen.

Sie war also ebenfalls vom Ammoniumpersulfat nicht angegriffen worden.

Ein Versuch, der mit s-Trinitroresorcin angestellt wurde, zeigte, dass auch Styphninsäure in alkalischer Lösung von Ammoniumpersulfat nicht angegriffen wird.

Ein Versuch, p-Nitrophenol in schwefelsaurer Lösung zu oxydiren, lieferte kein besseres Resultat.

20 g p-Nitrophenol wurden in 315 g conc. H_2SO_4 gelöst und mit 36 g Persulfat versetzt, wobei heftige Gasentwicklung eintrat. Die dunkelbraune Flüssigkeit blieb unter gelegentlichem Umschütteln und zeitweiligem, schwachen Erwärmen stehen, bis keine Gasentwicklung mehr beim Erwärmen eintrat.

Als dies nach Verlauf von 14 Tagen der Fall war, wurde die ganze Lösung in kaltes Wasser eingetragen. Dabei fiel ein voluminöser, dunkelbrauner Niederschlag aus, von dem nach dem Erkalten abfiltrirt wurde.

Das Filtrat wurde mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers krystallisirte ein kleiner Teil des angewandten p-Nitrophenols wieder aus. Seine Identität konnte durch den Schmelzpunkt nachgewiesen werden.

Der grösste Teil der organischen Substanz war aber

verschmiert und liess sich auch durch Ausziehen mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht mehr rein gewinnen.

Aber auch o-Nitrophenol, das sich in alkalischer Lösung sehr gut zu Nitrohydrochinon oxydiren lässt, liefert beim Behandeln mit Persulfat in schwefelsaurer Lösung ganz andere Oxydationsprodukte als man erwarten sollte.

Zu der Lösung von 20 g o-Nitrophenol in 315 g H_2SO_4 wurde ganz langsam unter guter Kühlung die Lösung von 90 g Ammoniumpersulfat gesetzt. Trotzdem trat eine ziemlich heftige Gasentwicklung ein.

Nach 3 Tagen wurde die ganze Lösung unter guter Kühlung in Wasser eingetragen, und der Niederschlag, der sich dabei bildete, abfiltrirt, ausgewaschen und schliesslich 3 Tage lang mit Äther extrahirt, um alles unverändert gebliebene o-Nitrophenol zu entfernen. Nach dem Trocknen stellte er eine rotbraune, amorphe Masse dar, die sich auch nicht umkrystallisiren liess.

Das Filtrat wurde mit Äther ausgezogen. In die Auszüge des Filtrats und des Niederschlags wurde, nachdem ein Teil des Äthers abdestillirt war, Wasserdampf eingeleitet. Dabei ging eine hellgelbe Flüssigkeit über. Es war also nur ganz wenig o-Nitrophenol unverändert geblieben.

Der Rückstand im Kolben wurde wieder mit Äther ausgezogen, bei dessen Verdunsten eine geringe Menge einer roten Substanz hinterblieb, die jedenfalls dieselbe Substanz wie die rotbraune Masse darstellte, von der sich ein geringer Teil im Äther bei dem langen Extrahiren gelöst haben mochte.

Das rotbraune Oxydationsprodukt wurde in folgender Weise auf sein Natriumsalz verarbeitet, denn es liess sich mit ziemlicher Sicherheit ein phenolartiger Körper darin erkennen.

Ein Teil davon wurde mit Wasser, worin es sich nur sehr schwer löst, stark gekocht, und die gelbe, siedend heisse Lösung mit soviel $NaHCO_3$ versetzt, dass noch ein Teil des Phenols ungelöst zurückblieb. Dabei färbte sich die Flüssig-

keit tief braunrot. Dann wurde heiss filtrirt und ein Stück weit eingedampft. Beim Erkalten schied sich eine krystallinische Substanz aus.

Um zu sehen, ob vielleicht die Kohlensäure der Luft das Natriumsalz zerlegt habe, wurde es wieder in Wasser gelöst, und ein langsamer Kohlensäurestrom lange Zeit eingeleitet, ohne dass dabei eine Trübung eingetreten wäre.

Also ist das durch Oxydation entstandene Phenol stärker als Kohlensäure, ja sogar verdünnte Essigsäure bewirkte nicht einmal eine Fällung. Erst auf Zusatz von verd. HCl fiel das Phenol wieder aus.

Aus der ausgeprägten Explosionsfähigkeit der Salze konnte festgestellt werden, dass das Oxydationsprodukt des o-Nitrophenols ebenfalls ein Nitrokörper sei. Nitrohydrochinon konnte es nicht sein, denn Nitrohydrochinon löst sich leicht in Äther, ausserdem ist das Natriumsalz des Nitrohydrochinons violett und dieses braunrot. Unverändertes o-Nitrophenol konnte der Körper auch nicht sein, denn dieses hätte sich bei dem langen Extrahiren im Äther lösen müssen.

Die Analyse des Baryumsalzes gewährte keinen Einblick, ob es ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge verschiedener mehrwertiger Phenole sei.

Durch diesen Versuch wurde also nur festgestellt, dass sich o-Nitrophenol auch in schwefelsaurer Lösung zu mehrwertigem Nitrophenol vermittelst Ammoniumpersulfat oxydiren lässt.

In essigsaurer Lösung wird o-Nitrophenol von Ammoniumpersulfat nur ganz wenig angegriffen.

20 g o-Nitrophenol wurden in 100 g Eisessig gelöst und unter Erwärmen und Umschütteln mit einer conc. wässrigen Lösung von 68 g Ammoniumpersulfat versetzt, wobei sich ein Teil des o-Nitrophenols ausschied, das durch Zusatz von Eisessig grösstenteils wieder in Lösung gebracht wurde.

Überhaupt war es nötig, tüchtig zu schütteln und von Zeit zu Zeit zu erwärmen, da sich Ammoniumpersulfat in Eisessig nur sehr schwer löst, durch Zusatz von Wasser aber o-Nitrophenol aus der sauern Lösung ausgefällt wird.

Auf diese Art wurde die Mischung länger als eine Woche behandelt und dann direkt Wasserdampf eingeleitet. Dabei gingen von den angewandten 20 g o-Nitrophenol 18 g unverändert über, während im Kolben geringe Mengen einer glänzenden, roten Substanz zurückblieben, die sich in Alkalien mit schöner, roter Farbe löste, also jedenfalls ein Phenol darstellte, das sich durch Oxydation gebildet hatte, während 90% etwa unverändert geblieben waren.

Es macht also unter den Nitrophenolen das o-Nitrophenol eine Ausnahme, insofern es allein und zwar nur in alkalischer Lösung durch die Oxydation mit Ammoniumpersulfat eine gute Ausbeute an Oxydationsprodukt liefert.

Manche der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche gestatten, gleichzeitig Vergleiche zwischen Ammoniumpersulfat und verschiedenen anderen Oxydationsmitteln ziehen zu können. In den meisten Fällen werden diese wohl nicht zu Gunsten des Persulfats ausfallen, weil die Oxydationen mit Ammoniumpersulfat sehr häufig einen ganz abnormen Verlauf nehmen, und zu Produkten führen, deren Entstehung man nicht voraussehen konnte.

Andrerseits verlaufen manche Oxydationen mit Persulfat besser wie mit andern Oxydationsmitteln, oder es lassen sich Oxydationsprodukte gewinnen, die durch die andern Oxydationsmittel überhaupt nicht zu erhalten sind, wie dies z. B. bei der Oxydation von o-Nitrophenol zu Nitrohydrochinon der Fall ist. Sehr gut gelingt z. B. auch die Oxydation von xanthogensaurem Kalium mit Persulfat.

Fasst man das Resultat aller im Vorhergehenden beschriebenen, vergleichenden Oxydationsversuche zusammen, so gelangt man zu folgendem Ergebnis:

I) Ferricyankalium oxydirt in alkalischer Lösung Trinitrobenzol zu Pikrinsäure. Auch Dinitrobenzol wird von Ferricyankalium, allerdings nur langsam, oxydirt.

Eine Analogie von Ferricyankalium und Persulfat konnte in keiner Beziehung festgestellt werden.

II) Kaliumpermanganat oxydirt: Sulfanilsäure zu Azobenzoldisulfonsäure, Acet-o-toluidin zu Acet-o-amidobenzoësäure, Eugenol zu Vanillinsäure, Nitrosodimethylanilin zu p-Nitrodimethylanilin, α-Milchsäure zu Brenztraubensäure, Zimmtsäure zu Phenylglycerinsäure.

In allen diesen Fällen fehlt dem Persulfat diese Wirkung des $KMnO_4$.

III) Chromsäure oxydirt p-Amidophenol zu Chinon. Mit Persulfat gelingt dies nicht.

IV) Rauchende Salpetersäure oxydirt Chloral zu Trichloressigsäure, während mit Ammoniumpersulfat diese Oxydation nicht durchgeführt werden kann.

Dagegen stimmten die Oxydationswirkungen des Ammoniumpersulfats mit denen der sonst gebräuchlichen Oxydationsmittel bei folgenden Versuchen überein, wobei statt des erstgenannten Oxydationsmittels Ammoniumpersulfat verwandt wurde.

I) Eisenchlorid und Persulfat oxydiren: Phenylhydrazin unter Stickstoffentwicklung zu Benzol, Hydrazobenzol zu Azobenzol.

II) Kaliumpermanganat und Persulfat oxydiren: p-Nitrotoluol und p-Nitrobenzylsulfonsäure zu p-Nitrobenzoësäure.

III) Chromsäure und Persulfat oxydiren: Alkohole zu Aldehyden, Aldehyde zu den entsprechenden Säuren, Pinakon zu Aceton.

IV) Salpetersäure und Persulfat oxydiren: Zimmtsäure zunächst zu Bittermandelöl, dann zu Benzoësäure.

V) Jod und Persulfat oxydiren: Xanthogensaures Kalium zu Dithioüberkohlensäurediäthylester.

Alle diese Oxydationen gelingen auch mehr oder weniger gut mit Ammoniumpersulfat.

Von den sonst gebräuchlichen Oxydationsmitteln unterscheidet sich Ammoniumpersulfat nur durch einen Oxydationsvorgang vorteilhaft, der mit andern Oxydationsmitteln bisher noch nicht durchgeführt werden konnte, nämlich durch seine Fähigkeit, in manchen Fällen den Benzolkern weiter zu hydroxyliren.

Elbs erkannte zuerst diese Fähigkeit im Jahre 1894. Später entnahm die „chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin" ein Patent auf die analoge Oxydation des Phenols zu Hydrochinon.

Zum Schluss sei eine Tabelle beigefügt, die einen Überblick gestattet, über die Quantitäten Sauerstoff, die von verschiedenen Oxydationsmitteln geliefert werden.

1 g	H_2O_2	entspricht	0,4705 g	verfügbarem O
„	$KMnO_4$	„	0,2531 g	„ „
in saurer Lösung				
1 g	CrO_3	„	0,2388 g	„ „
„	$Cr_2O_7K_2$	„	0,1627 g	„ „
„	$KMnO_4$	„	0,1519 g	„ „
in alkalischer Lösung				
1 g	HNO_3	„	0,1269 g	„ „
„	$(NH_4)_2S_2O_8$	„	0,0701 g	„ „
„	Jod	„	0,0632 g	„ „
„	$FeCN_6K_3$	„	0,0594 g	„ „
„	$FeCl_3$	„	0,0493 g	„ „

Es geht daraus hervor, dass bezüglich seiner quantitativen Leistung das überschwefelsaure Ammonium den meisten gebräuchlichen Oxydationsmitteln nachsteht; da es, wie vorliegende Arbeit ergeben hat, in sehr vielen Fällen auch qualitativ schlechter wirkt als viele der gebräuchlichen Oxydationsmittel, so wird seine Anwendung nur auf eine Anzahl besonderer Reaktionen beschränkt bleiben.

Vorstehende Arbeit wurde im phys. chem. Laboratorium zu Giessen auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. K. Elbs ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung meinen wärmsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Robert Karl Illig, katholischer Konfession, bin geboren zu Worms am 23. Juni 1873 als Sohn des Gastechnikers Robert Illig. Ich besuchte vom Jahre 1879 bis 1883 die Vorschule, von 1883 bis 1892 das Gymnasium meiner Vaterstadt, wo ich Ostern 1892 das Maturitätsexamen bestand.

Von dieser Zeit an studirte ich 4 Semester in Giessen Chemie und bezog im Sommersemester die Hochschule Jena. Im Wintersemester 1894/95 arbeitete ich im Laboratorium des staatlich approb. Nahrungsmittelchemikers O. Peters in Worms und bezog darauf wieder die hiesige Hochschule, wo ich bis zum Sommersemester 1898 immatrikulirt war.